

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—29036

⑬ Int. Cl.³
B 01 J 23/64
A 24 D 3/16
B 01 D 53/36

識別記号
1 0 4
1 0 3

庁内整理番号
7624—4G
6543—4B
Z 7404—4D

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月16日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑮ 一酸化炭素除去触媒の製造法

横浜市緑区梅が丘6番地2日本
専売公社中央研究所内

⑯ 特 願 昭57—136819

⑰ 発 明 者 市瀬宏

⑱ 出 願 昭57(1982)8月7日

横浜市緑区梅が丘6番地2日本
専売公社中央研究所内

⑲ 発 明 者 松下肇

⑲ 発 明 者 岩下あゆみ

横浜市緑区梅が丘6番地2日本
専売公社中央研究所内

横浜市緑区梅が丘6番地2日本
専売公社中央研究所内

⑲ 発 明 者 石黒繁夫

⑳ 出 願 人 日本専売公社

横浜市緑区梅が丘6番地2日本
専売公社中央研究所内

㉑ 指定代理人 日本専売公社研究開発部長

㉒ 発 明 者 似鳥泰平

明 細 書

1. 発明の名称

一酸化炭素除去触媒の製造法

2. 特許請求の範囲

パラジウムあるいはパラジウム化合物と、活性二酸化マンガンの混合物よりなる一酸化炭素酸化触媒の製造法において、活性二酸化マンガンを、パラジウムあるいはパラジウム化合物の存在下でマンガング塩より生成せしめることを特徴とする一酸化炭素酸化触媒の製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、パラジウムあるいはパラジウム化合物と、活性二酸化マンガンの混合物よりなる一酸化炭素酸化触媒の製造法の改良に関する。

従来、人間の健康管理の観点から、暖房器具の排ガスや、喫煙に伴って発生する一酸化炭素(以下COと略記する)を除去もしくは低減する目的で種々のCO酸化触媒が提案されているが、ガス中に共存する微量の水分によって失

活し易い、高温域でしか活性を示さない、COの酸化活性が十分でない、酸化活性の持続性に乏しい、あるいは高価であるなどの欠点を持つものが多く、実用上満足すべきCO酸化触媒は得難い現状である。

本発明者等は、上記のような欠点の少ないCO酸化触媒を提供すべく、鋭意研究を重ねた結果、パラジウムあるいはパラジウム化合物と活性二酸化マンガンの混合物が、上述の欠点が少なく十分満足すべきCO酸化触媒であることを見出し、特開昭57-65331号明細書にその内容を開示したところである。

しかして、上記明細書に開示したCO酸化触媒の製造法は、あらかじめ製造した活性二酸化マンガ粉末をパラジウムあるいはパラジウム化合物粉末と単に混合するか、活性二酸化マンガンをパラジウム塩類水溶液に浸漬した後、溶媒を留去し、活性二酸化マンガ表面にパラジウム塩類を担持させるなどの方法がとられているが、本発明者等は、パラジウムと活性二酸化

特開昭59-29036(2)

マンガンとよりなるCO酸化触媒の製造法について更に研究を進めた結果、貴金属であるパラジウム含量を大巾に減少させるとともに、CO酸化活性において、上記の製造法で得られるCO酸化触媒に比し、飛躍的にすぐれた製造法を見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、パラジウムあるいはパラジウム化合物と活性二酸化マンガンとの混合物よりなるCO酸化触媒の製造法において、活性二酸化マンガンパラジウムあるいはパラジウム化合物の存在下でマンガン塩より生成させることを要旨とする。

マンガン塩からの活性二酸化マンガン(以下 MnO_x と略記する)の調製法としては、二価のマンガン塩と過マンガン酸カリウム(以下 $KMnO_4$ と略記する)とからアルカリ性下で調製する方法(J.アッテンブローラ, J.Chem.Soc., 1094(1952))、硝酸酸性下で調製する方法(T.トルマン、英特許第1315374号)および中性溶液から調製する方法(S.ボール, Biochem.J,

42 516(1948))などが知られているが、本発明において使用する MnO_x の調製法としては、上記のアルカリ性、酸性、中性下いずれの方法を用いてもよい。

パラジウムとしては水溶性のパラジウム塩が望ましいが、不溶性のパラジウム化合物、もしくはパラジウムブラック等を用いることもできる。

パラジウムないしパラジウム化合物は、あらかじめ二価のマンガン塩水溶液に加えておいてもよいし、 $KMnO_4$ あるいは $KMnO_4$ 水溶液と二価のマンガン塩水溶液とを混合する際に同時に加えてもよい。

$KMnO_4$ あるいは $KMnO_4$ 水溶液を加えることにより生じた沈殿を十分水洗した後、ろ過、乾燥を経て使用する。このような本発明の方法により得られた触媒中には、添加したパラジウムが完全に残存している。

原料として用いた二価のマンガン塩と $KMnO_4$ の量比により、生成触媒の色調や物性に变化が

認められるが触媒活性に大きな差はない。

得られた粉末状の触媒は、そのまま用いてもよいし、圧縮成型や、CMC等のバインダーを用いた公知の成型法によりペレット状や粒状にして用いてもよい。

本発明の方法によって得られる触媒の特性は、本発明者等が先に開示した特開昭57-55331号明細書記載のパラジウム/ MnO_x 系触媒と比較して、パラジウム含量が1/10以下、すなわち0.5%以下で、室温でのCO酸化活性や耐水性において顕著な効果を有している点にある。

本発明によるCO酸化触媒の用途としては、防塵マスク用のCO除去剤、車内や室内など閉鎖空間におけるエアークリーナー用空気清浄剤、フィルターやシガレットホルダーに充填使用するたばこ煙中COの低減剤など広い。

以下に実施例を用いて本発明の詳細を説明する。なおCO酸化活性の検定はパルス法により行った。すなわち乾燥触媒を内径6mmのガラス管に充填した後、毎分60mlの流速でヘリウム

をキャリアーガスとして用い乍らCO含有ガスのパルス室温で通過させ、パルス中のガスの組成変化をガスクロマトグラフィーで定量した。パルス容量は各10ml、パルス中のガス組成はCO5%、 O_2 5%、残余分ヘリウムである。本明細書においてガス組成を表わす%は標準状態における容量%を、その他の%は重量%の割合を示す。

実施例1

10gの硝酸マンガン($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)を100mlの水に溶解し、これに40mgの塩化パラジウムを溶解した2mlの水を加えた。さらに5mlの濃硝酸を加えた後、溶液をよく攪拌しながら、5% $KMnO_4$ 水溶液100mlをゆっくり滴下した。滴下終了後30分間攪拌を続け、次いで生じた沈殿を蒸留水で十分洗浄し、過マンガン酸イオンの桃色がほとんど認められなくなったら、これを減圧ろ過した。得られた固形物を風乾し、さらに110℃で24時間乾燥し、5.6gの本発明法による黒褐色粉末触媒を得た。

特開昭59- 29036 (3)

このものの原子吸光法による分析では加えたパラジウム元素が完全に残存しており、その含有率は得られた触媒中0.43%であった。

この触媒100mgを用い、パルス法でCO酸化活性を調べた。このパルス試験の結果、10パルス以上にわたりパルス中のCOは完全に消失し、COと等モルのCO₂の生成が認められた。

一方対照として、5gのMnO_xを5%硝酸パラジウム水溶液10mLに浸漬した後、減圧下で乾燥し9.1%の硝酸パラジウムを含有するMnO_x触媒を調製した。このものを100mgはかりとり、同様にパルス試験に供したところ、第1パルス中のCO低減率は86%であり、パルス回数とともに徐々に活性は低下し、第5パルスにおけるCO低減率は76%であった。

実施例2

10gの硫酸マンガン(MnSO₄・4~5H₂O)を100mLの水に溶解し、これに40%水酸化ナトリウム水溶液10mLと50mgの硝酸パラジウムを加えた。この溶液をよく攪拌しつつ5%KMnO₄

うちから100mgをはかりとりパルス試験を行った。その結果第1パルス中のCOのCO₂への変換率は22%であり、第10パルスでのCO変換率80%がほとんど定常的活性であった。

実施例4

10gの酢酸マンガン(Mn(CH₃COO)₂・4H₂O)に、50mgの塩化パラジウムを溶解した10mLの0.1N塩酸と水150mLを加えた。混合液を攪拌しながら5gのKMnO₄粉末をゆっくりと加えた。30分間攪拌を続けた後、生じた沈殿を蒸留水で傾斜法を用いて洗浄し、次いでろ過した。得られた沈殿物を風乾し、さらに110℃で24時間乾燥し、本発明法による黒褐色粉末触媒5.8gを得た。触媒中のパラジウム含量は0.50%であった。この触媒100mgをはかりとり、パルス法でCO酸化活性を調べたところ、10パルス以上にわたり、COを完全にCO₂に変換した。

実施例5

実施例2と同様にして製造した黒褐色粉末触媒3gに、2%CMC水溶液2mLを加えてよく

水溶液200mLをゆっくり滴下した。以下実施例1で述べたと同様の処理を行ない、本発明による黒褐色の乾燥粉末触媒6.0gを得た。この触媒中のパラジウム含量は0.37%であった。

この触媒100mgをはかりとり、パルス法でCO酸化活性を調べたところ、10パルス以上にわたり、パルス中のCOを完全にCO₂に変換した。

実施例3

実施例1で得た本発明法による乾燥触媒を22℃で相対湿度60%の室内に一週間放置したところ、14%の重量増加が認められた。このうちから100mgをはかりとり、パルス法でCO酸化活性を測定したところ、第1パルスではCOの37%がCO₂に変換された。引き続いて第2パルスを通過させたところ、58%のCOがCO₂に変換された。パルス回数の増加とともにCO酸化活性が高まり、5パルス目で完全にCOのピークが消失した。

一方、実施例1で用いたと同様の対照品を一週間相対湿度60%の室内に放置した後、その

継り、16メッシュのふるいを用いてふるい目から押し出し、直径約1mmの顆粒状に成型した。これを110℃で16時間乾燥した後、そのうちから300mgをはかりとり内径6mmのガラス管に充填した。このガラス管の一端に日本専売公社製紙巻たばこ、商品名「マイルドセブン」をセロハンテープで取りつけた。ガラス管の他端を自動喫煙装置に挿入し、標準喫煙条件(1パフ/分、2秒/パフ、35mL/パフ、すい煙長30mm)で触媒層を通過して得られた煙のうち、ガス相を非分散型赤外分光光度計(富士電機計装KK製)で分析した。

本発明による触媒のかわりに、実施例1で対照試料として用いた触媒300mgを充填したガラス管に「マイルドセブン」を取り付けたものをコントロール1、また100mgの活性炭のみを充填したガラス管に「マイルドセブン」を取り付けたものをコントロール2として同様にガス相を分析した。

この結果、コントロール1の煙中COはコント

特開昭59-29036(4)

ロール2に比べて32%減少していたが、本発明による触媒を取り付けたシガレット煙中のCO濃度はコントロール2に比べて53%減少していた。

実施例6

10gの硝酸マンガンを50gのバラジウムブラックを加え、よく攪拌しつつ、これに5% KMnO_4 水溶液100mLを約10分間で滴下した。滴下終了後30分間攪拌を続けた後、生成した沈殿を蒸留水で十分洗浄し、次いでろ過した。次いで100℃で24時間乾燥して本発明法による黒色の粉末触媒6.0gを得た。この触媒中には0.81%のバラジウムが含有されていた。この触媒100gをはかりとりバルス試験を行った。

一方、特開昭57-56331号の実施例1と同様の方法、すなわち30gの硝酸マンガ ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を溶かした350mLの水に、35mLの過硫酸を加え、次いで21gの粉末状 KMnO_4 を加えて調製した MnOx 粉末5gに50gのバラジウムブラックをよく混合し、110℃で24時間乾燥

したものを対照として100gはかりとりバルス試験を行った。

この結果、対照の第1バルス中COの低減率は32%であったのに対し、本発明法により製造した触媒は、第1バルス中のCOを100% CO_2 に変換した。

以上の実施例から明らかなように、本発明の方法によって製造されたCO酸化触媒は、特開昭57-56331号により製造した触媒に比べて、低いバラジウム含有率でしかも常温でガス中のCOを効率よく酸化する能力を持つとともに、保存時の雰囲気中の水分に対しても高い抵抗性を示すなど顕著な効果を有することが実証された。

出 願 人 日本専売公社